

## Прогресс в области окислительного катализа: окисление бензола в фенол закисью азота

Г. И. Панов, А. С. Харитонов

*ГЕННАДИЙ ИВАНОВИЧ ПАНОВ – доктор химических наук, заведующий лабораторией окислительного катализа на цеолитах Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: окислительный катализ, механизм каталитических реакций.*

*АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ ХАРИТОНОВ – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: каталитическое окисление органических соединений, цеолиты, технология каталитических процессов.*

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, Институт катализа СО РАН, тел. (3832)34-44-52, факс (3832)34-30-56, E-mail Panov@catalysis.nsk.su, Khar@catalysis.nsk.su

Кислород является самым распространенным химическим элементом на Земле. Если учитывать достаточно полно исследованную часть планеты, то из более чем 100 известных элементов свыше половины ее состава — 53,6 % (ат.) занимает кислород [1]. Поэтому неудивительно, что реакции с участием  $O_2$  играют столь большую роль в окружающей нас среде, и особенно в живой природе. Биологический цикл кислорода можно свести к его присоединению в животном мире (процесс дыхания) и выделению в растительном мире (процесс фотосинтеза). Поддержание этого тонкого баланса, на острие которого и существует жизнь, достигается через множество окислительно-восстановительных реакций, регулируемых ферментами – уникальными катализаторами, над совершенством которых Природа трудилась миллионы лет.

Хотя искусственные катализаторы далеко не так совершенны, как ферменты, окислительные реакции играют большую роль и в нашей технической деятельности. В течение четырех последних десятилетий в области окислительного катализа достигнуты огромные успехи. Они привели к созданию почти двух десятков новых технологий [2–5], среди которых такие широко известные процессы, как окисление пропилена в акролеин и акриловую кислоту, эпоксидование пропилена, окисление бутилена и бутана в малеиновый ангидрид и др. Эти процессы в значительной мере изменили саму структуру химической промышленности. Отметим, что один из этих процессов – окислительное ацилирование этилена в винилацетат – создан на базе открытия, сделанного в России. Реакция, лежащая в его основе, была впервые проведена в 1960 г. И.И. Моисеевым и соавт. [6].

Особо следует выделить роль окислительного катализа как главного инструмента нейтрализации вредных химических отходов с целью защиты окружающей среды. Успехи экологического катализа в значительной мере помогли изменить образ химии в глазах общества – от губителя природы до ее друга и спасителя.

Развитие работ как в области селективного окисления, так и в области защиты окружающей среды рассмотрено в целом ряде книг и обзоров, с которыми периодически выступают ведущие специалисты по катализу [7–15]. Но есть область окислительного катали-

за, в которой, несмотря на большие усилия, успехи остаются весьма скромными. Это реакции окислительного гидроксирования парафинов и ароматических соединений. Потребность в таких реакциях велика – это синтез разнообразных спиртов и фенолов. В настоящее время их получают путем сложных многостадийных процессов. В качестве примера можно привести две простейшие реакции этого типа, которые нередко включают в число десяти труднейших проблем современной химии [16]: окисление метана в метанол и окисление бензола в фенол. Для проведения первой реакции метан сначала превращают в  $CO$  и  $H_2$ , а окисление бензола в фенол осуществляют через трехстадийный кумольный процесс.

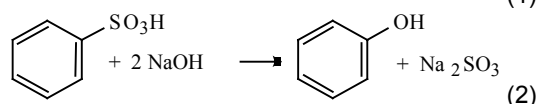
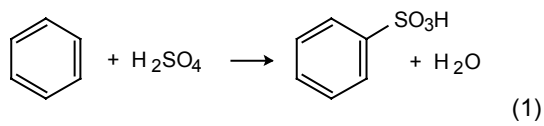
В то же время в живой природе эти реакции легко протекают с участием ферментов монооксигеназ в одну стадию путем простого присоединения одного атома кислорода к окисляемой молекуле [17]. Попытки понять и воспроизвести уникальную способность монооксигеназ наталкиваются на трудность, связанную с созданием искусственных систем, которые обеспечивали бы столь эффективную активацию кислорода [18, 19].

Для достижения лучших результатов исследователи пытаются вместо  $O_2$  применить нетрадиционные окислители в виде различных кислородсодержащих молекул. Среди них наибольшее внимание привлекают пероксид водорода  $H_2O_2$  и закись азота  $N_2O$ , с использованием которых связаны недавние успехи в этой трудной области. Наибольший прогресс достигнут в отношении реакции окисления бензола в фенол.

### Промышленные способы получения фенола. Краткая историческая справка

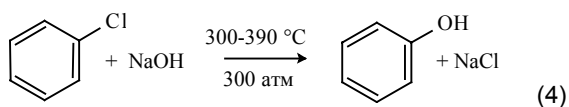
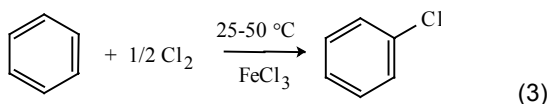
История фенола насчитывает уже более 160 лет. Впервые он был выделен из каменноугольной смолы в 1834 г., откуда и получил свое название — карболовая (угольная) кислота. Быстрый рост потребления фенола поставил вопрос об искусственных способах его получения, создание которых является одной из самых ярких страниц в истории органической химии. Ниже кратко описаны промышленные процессы, которые в то или иное время использовались для получения фенола.

1. Сульфонатный процесс был первым фенольным процессом, реализованным в промышленном масштабе фирмой «BASF» в 1899 г. [20]. Этот метод основан на сульфировании бензола серной кислотой с последующим щелочным плавлением сульфокислоты:



Несмотря на применение агрессивных реагентов и образование большого количества отходов сульфита натрия, данный метод использовался в течение почти 80 лет. В США это производство было закрыто лишь в 1978 году.

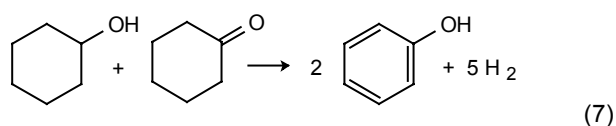
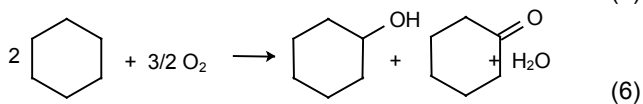
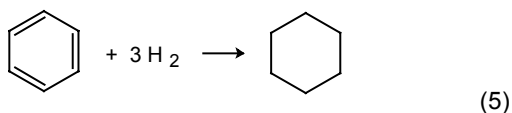
2. В 1924 г. фирмой «Dow Chemical» (США) был разработан процесс получения фенола, включающий реакцию хлорирования бензола и последующий гидролиз монохлорбензола:



Независимо аналогичная технология была разработана немецкой фирмой «I.G. Farbenindustrie Co». Как отмечает Kirk Othmer [21], захват этой технологии составлял цель нескольких научных разведывательных групп стран-победительниц, прибывших в Германию сразу после окончания Второй мировой войны. Отметим, что в составе одной из таких групп был Г.К. Борсков.

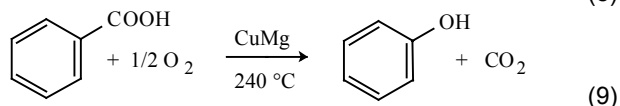
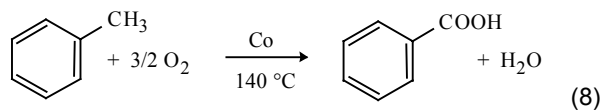
Впоследствии стадия получения монохлорбензола и стадия его гидролиза были усовершенствованы, и процесс получил название «процесс Рашига». Суммарный выход фенола по двум стадиям составляет 70—85%.

3. Циклогексановый процесс, разработанный фирмой «Scientific Design Co.», основан на окислении циклогексана в смесь циклогексанона и циклогексанола, которая далее дегидрируется с образованием фенола:



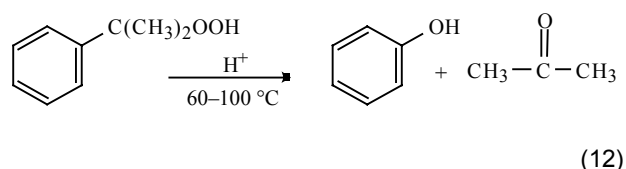
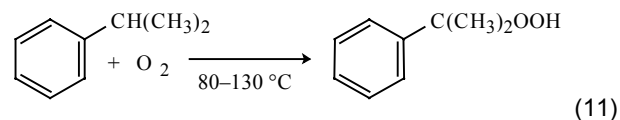
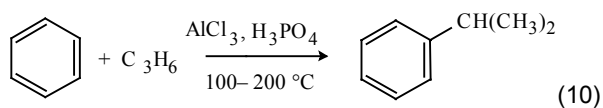
В 60-е годы фирма «Monsanto» в течение нескольких лет использовала этот метод на одном из своих заводов в Австралии, однако в дальнейшем перевела его на кумольный способ получения фенола.

4. В 1961 г. фирмой «Dow Chemical of Canada» был реализован процесс через разложение бензойной кислоты [22] – это единственный способ синтеза фенола, основанный на использовании небензолного сырья:



Обе реакции протекают в жидкой фазе. Первая реакция – окисление толуола – использовалась в Германии уже в период Второй мировой войны для получения бензойной кислоты. Реакция протекает в довольно мягких условиях с высоким выходом. Вторая стадия является более трудной вследствие дезактивации катализатора и низкой селективности по фенолу. Полагают, что проведение этой стадии в газовой фазе может сделать этот метод более эффективным [23]. В настоящее время этот метод используется на практике, хотя его доля в мировом производстве фенола составляет лишь около 5%. Остальные 95% приходятся на кумольный процесс [24].

5. Кумольный процесс получения фенола включает три стадии: алкилирование бензола в кумол, окисление кумола в гидропероксид кумола и разложение гидропероксида на фенол и ацетон:



Впервые этот способ был разработан в Советском Союзе. Химический маршрут процесса был открыт в 1942 г. группой талантливых химиков, в которую входили П.Г. Сергеев, Р.Ю. Удрис и Б.Д. Кружалов. В это время они были репрессированы и работали в специальной весьма хорошо оборудованной лаборатории, которая одновременно служила и местом заключения.

В 1949 году в г. Дзержинске Горьковской области был введен в действие первый в мире кумольный завод. В 1951 г. в связи с успешным пуском завода большой группе советских ученых и инженеров была присвоена высшая награда страны – Сталинская премия. Драматическая история создания кумольного процесса в СССР описана в ряде статей, опубликованных в 80-е годы [28].

В 1947 г. Сергееву, Удрису и Кружалову были выданы авторские свидетельства СССР [26]. К сожалению,

их открытие не получило мировой известности. На Западе кумольный метод был разработан в конце 40-х годов и отчасти известен как процесс Хока [27] — по имени немецкого ученого, позднее независимо открывшего кумольный путь синтеза фенола. В промышленном масштабе этот метод стал впервые использоваться в США в начале 50-х годов [21]. С этого времени на многие десятилетия кумольный процесс становится образцом химических технологий во всем мире.

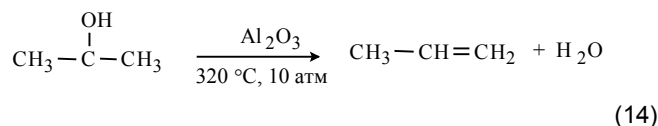
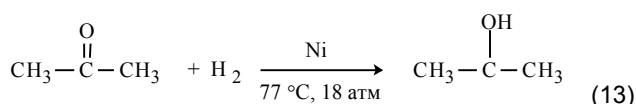
В настоящее время производство фенола достигло около 6 млн. тонн в год и продолжает быстро расти. Как таковой, фенол практически не используется. Но благодаря тому, что его молекула включает два умеренно реакционноспособных фрагмента (ароматическое кольцо и OH-группа), каждый из которых может быть вовлечен в дальнейшие превращения [28], фенол является основой для синтеза многих важных химических продуктов. В табл. 1 на примере США показана структура потребления фенола.

Таблица 1

Структура потребления фенола в США	
Продукт	%
Бисфенол-А	35
Фенольные смолы	34
Капролактамы	15
Анилин	5
Алкилфенолы	5
Ксиленолы	5
Разное	1

**Недостатки кумольного метода.** Несмотря на прекрасно отлаженную технологию и длительный опыт эксплуатации, кумольный метод имеет ряд недостатков. Прежде всего это наличие взрывоопасного промежуточного соединения (гидропероксид кумола), а также многостадийность метода, что требует повышенных капитальных затрат и делает труднодостижимым высокий выход фенола в расчете на исходный бензол. Так, при выходе полезного продукта 95% на каждой из трех стадий итоговый выход составит лишь 86%. Приблизительно такой выход фенола и дает кумольный метод в настоящее время.

Но самый важный и принципиально неустранимый недостаток кумольного метода связан с тем, что в качестве побочного продукта образуется ацетон. Это обстоятельство, которое первоначально рассматривалось как сильная сторона метода, становится все более серьезной проблемой, поскольку ацетон не находит эквивалентного рынка сбыта. В 90-х годах эта проблема стала особенно ощутимой после создания новых способов синтеза метилметакрилата путем окисления углеводородов C<sub>4</sub>, что резко сократило потребность в ацетоне. Об остроте ситуации говорит тот факт, что в Японии разработана технология, предусматривающая рецикл ацетона. С этой целью к традиционной кумольной схеме добавляются еще две стадии – гидрирование ацетона в изопропиловый спирт и дегидратация последнего в пропилен [29]:



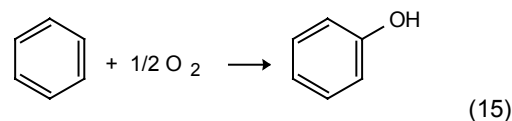
Образующийся пропилен снова возвращают на стадию алкилирования бензола. В 1992 году фирма «Mitsui» пустила крупное производство фенола (200 тыс. т/год), основанное на этой пятистадийной кумольной технологии.

Предлагаются также другие сходные модификации кумольного метода, которые позволили бы смягчить проблему ацетона. Однако все они приводят к значительному усложнению технологии и не могут рассматриваться как перспективное решение проблемы. Поэтому исследования, ориентированные на поиск новых путей синтеза фенола, которые основывались бы на прямом окислении бензола, в последнее десятилетие приобрели особенно интенсивный характер. Работы ведутся главным образом в следующих направлениях: окисление молекулярным кислородом, окисление моноатомными донорами кислорода и сопряженное окисление.

Отметим, что аналогичные подходы применяются и для поиска эффективных способов селективного окисления низших парафинов, включая метан.

### Поиск новых путей синтеза фенола

**Окисление молекулярным кислородом.** Прямое окисление бензола молекулярным кислородом представляется наиболее привлекательным методом получения фенола:



Однако это на первый взгляд самое простое и очевидное решение проблемы оказалось чрезвычайно трудной задачей. Работы по окислению бензола с помощью O<sub>2</sub> начались еще до того, как в 1865 г. Кекуле предложил структурную формулу бензольного кольца [30]. С тех пор многочисленны попытки найти эффективный путь для проведения этой реакции не прекращаются. Окисление бензола ведут как в жидкой, так и в газовой фазах, при низком и высоком давлениях, в отсутствие и в присутствии разнообразных катализаторов [31]. Несмотря на отдельные успехи, результаты этих работ пока далеки от практического применения.

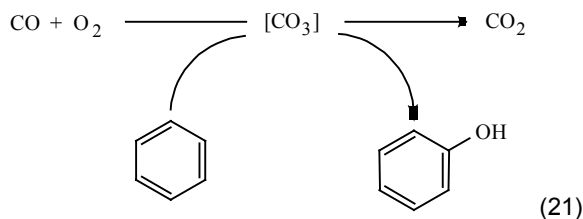
Начиная с 80-х годов, значительные усилия принимаются для проведения этой реакции в жидкой фазе с использованием в качестве катализаторов различных комплексов переходных металлов, среди которых наибольшую активность проявляют соединения Pd и Cu [32, 33]. Однако после нескольких оборотов реакция, как правило, прекращается вследствие деградации катализатора.

**Моноатомные доноры кислорода.** Более успешные результаты дает применение в качестве окислителей так называемых моноатомных доноров кислорода в виде различных кислородсодержащих молекул. Среди таких молекул наибольшее внимание привлекает пероксид водорода:

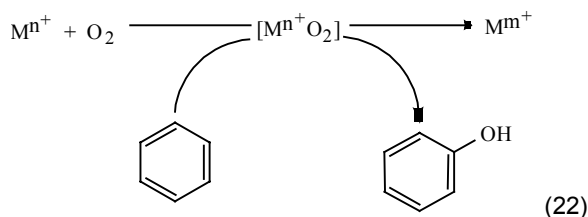


Сопряженное окисление водорода и бензола может протекать также в газовой фазе при повышенной температуре [49].

Помимо окисления водорода, в качестве первичной реакции может выступать процесс окисления других молекул, например монооксида углерода [50]:



Сопряжение может быть организовано также в сочетании с окислением восстановленной формы металла в растворах:



Окисление бензола здесь стимулируется окислительными превращениями металлов:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$  [51],  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  [52],  $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  [53]. Иногда, как в случае использования цинковой пыли, для протекания реакции требуется введение в систему дополнительного катализатора, в качестве которого могут выступать соли переходных металлов.

Недостаток сопряженных реакций состоит в трудности подбора таких условий, которые были бы оптимальными как для образования сопрягающего промежуточного соединения в первичной реакции, так и для его эффективного использования во вторичной реакции.

В последние годы широкое развитие получают работы по исследованию реакций сопряженного окисления углеводородов в электрохимических ячейках, представляющих собой реакторы типа топливных элементов [54—56]. Проведение реакций в таких устройствах открывает дополнительную возможность для управления реакцией посредством регулирования электрического тока, пропускаемого через ячейку.

В заключение данного раздела отметим, что реакция окисления бензола в фенол, вероятно, является рекордсменом по разнообразию подходов, количеству испытанных каталитических систем, а также по объему усилий, предпринимаемых исследователями для осуществления этой реакции. Сравниться может только реакция окисления метана в метанол, которая является столь же простой на первый взгляд и столь же трудной для реального воплощения, как и окисление бензола. Осуществление этих реакций, несомненно, останется заветной мечтой и для химиков XXI века.

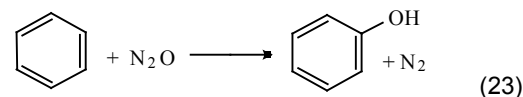
### Открытие цеолитных катализаторов для окисления бензола закисью азота

Закись азота была открыта Пристли в конце 18 века. Вслед за Дэви, который в 1799 г. изучил ее физиологические свойства, закись азота называют «веселящим газом», поскольку вдыхание  $\text{N}_2\text{O}$  приводит человека в веселое расположение духа. Благодаря

легкому наркотическому действию, ее нередко используют в качестве анестезирующего средства.

Термодинамически  $\text{N}_2\text{O}$  — неустойчивая эндотермическая молекула, свободная энергия образования которой равна  $\Delta G_f^0 = 103,6$  кДж/моль. Однако кинетически закись азота весьма стабильна, ее некаталитическое разложение становится заметным лишь при температуре выше  $600^\circ\text{C}$ .

В 1983 году Ивамото с сотруд. впервые использовал закись азота для окисления бензола в фенол [57]:



Эта реакция позволила выйти на принципиально новый уровень селективности по фенолу. При температуре  $550^\circ\text{C}$  и добавлении в реакционную смесь 30%  $\text{H}_2\text{O}$  селективность по фенолу на нанесенных ванадиевых катализаторах достигала 71% при конверсии бензола 10%. Этот результат вызвал со стороны ученых оживленные отклики, в которых особо подчеркивалась экологическая безопасность нового процесса и давались весьма оптимистические оценки относительно его практической перспективы [58, 59]. Однако пилотные испытания, проведенные в реакторе с кипящим слоем катализатора, не подтвердили эти ожидания. Селективность ванадиевых катализаторов оказалась недостаточно высокой для практического применения процесса.

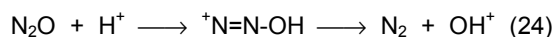
Тем не менее, работа Ивамото и сотруд. [57] стимулировала поиск новых более эффективных катализаторов. Испытания огромного числа каталитических систем выявили чрезвычайно высокую требовательность реакции окисления бензола в фенол закисью азота. Катализаторы оказывались либо неактивными, либо неселективными [60].

В 1988 г. три группы исследователей — Сузуки с соавт. [61] (Токийский технологический институт), Губельманн и Тирель [62] (фирма «Rhone Poulenc») и Харитонов с соавт. [63] (Институт катализа СО РАН) независимо показали, что лучшими катализаторами этой реакции являются цеолиты ZSM-5. На цеолитах реакция протекает при значительно более низкой температуре и, что особенно важно, с селективностью по фенолу, близкой к 100%. Несмотря на сравнительно небольшой выход фенола, полученный в этих работах, было ясно, что найдена перспективная основа для создания новых катализаторов. Дальнейшие исследования [64—74] позволили значительно улучшить каталитические свойства цеолитов и расширить круг катализируемых ими реакций, включая окисление закисью азота различных производных бензола. В настоящее время на этой основе фирмой «Solutia» (бывшая фирма «Monsanto», США) и Институтом катализа СО РАН ведется создание нового фенольного процесса, который успешно прошел пилотные испытания и принят фирмой к промышленному освоению [75].

### Природа каталитической активности цеолитов

Открытие цеолитных катализаторов, представляющих собой весьма нетипичные системы для окислительного катализа, поставило ряд вопросов фундаментального характера, среди которых вопрос о природе каталитической активности цеолитов вызывает наиболее оживленные дискуссии.

Для объяснения каталитической активности цеолитов были выдвинуты две гипотезы. Одна из них основана на традиционных представлениях о цеолитах как кислотных катализаторах, обладающих сильными брэнстедовскими и льюисовскими кислотными центрами. Объяснение, исходящее из представлений о брэнстедовских центрах, предполагает их способность протонировать молекулы закиси азота, что приводит к образованию гидроксил-катионов, которые далее атакуют молекулы бензола:



Эта гипотеза впервые была высказана в работе [61] и затем, с теми или иными оговорками, принята рядом других авторов [64, 66]. Однако специальное исследование, выполненное позднее с привлечением инфракрасной спектроскопии, не подтвердило эту гипотезу [76].

Ряд исследователей связывают активность цеолитов с льюисовскими кислотными центрами, которые образуют координационно ненасыщенные атомы алюминия или галлия, вышедшие из кристаллической решетки [65, 67, 68, 71]. Это объяснение основывается на том, что с увеличением жесткости условий высокотемпературной обработки цеолита, проводимой на воздухе [65, 69], в вакууме [76] или в присутствии паров воды [71, 77], возрастает как концентрация льюисовских кислотных центров, так и каталитическая активность цеолита в реакции окисления бензола в фенол. Однако авторы этих работ не приводят каких-либо количественных корреляций между кислотностью и каталитической активностью.

В работах Института катализа СО РАН развивается другой подход, основанный на представлениях окислительного катализа. Исходная позиция этого подхода заключается в том, что сама по себе алюмосиликатная матрица цеолита, независимо от её кислотных свойств, неспособна катализировать такую тонкую и трудную реакцию как окисление бензола в фенол. Причина каталитической активности, вероятнее всего, связана с примесью какого-либо переходного металла. Действительно, как выяснилось в дальнейшем, таким металлом оказалось железо – наиболее распространенная примесь, вносимая в основном с реагентами на стадии синтеза цеолита [60].

Роль железа была детально исследована на примере двух специально синтезированных Fe-содержащих цеолитных систем со структурой ZSM-5. Железо вводилось на стадии синтеза цеолитов и в одном случае его включали в Al-Si матрицу [78], а в другом – в чисто силикатную матрицу, синтезированную в отсутствие алюминия [79]. В обоих случаях самые чистые образцы, которые авторам удалось приготовить, принимая максимальные предосторожности против загрязнения же-

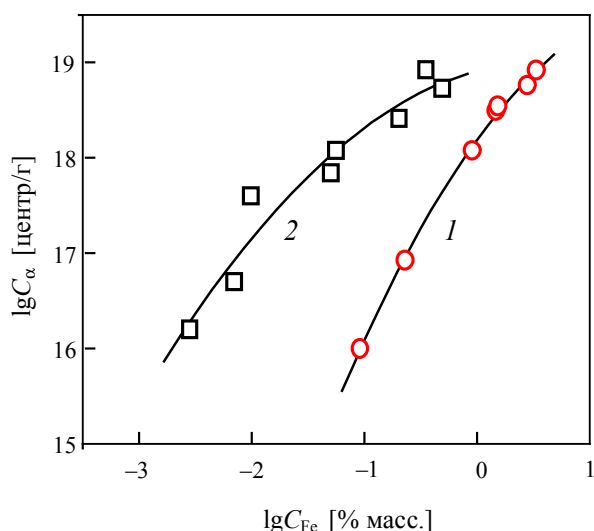
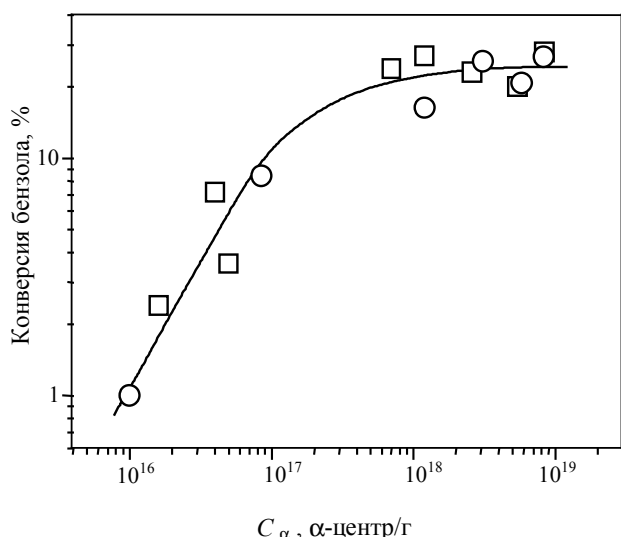


Рис. 1. Зависимость концентрации α-центров от концентрации железа в цеолитах ZSM-5 состава Fe—Si (1) и Fe—Al—Si (2)

лезом (0,002-0,003 % масс. Fe), оказались неактивными. Активность появлялась только с введением железа, увеличиваясь по мере роста его концентрации. Это связано с тем, что железо в цеолите образует особые активные центры, названные α-центрами (их природа рассмотрена ниже), которые и обеспечивают протекание каталитической реакции.

На рис. 1 показана зависимость концентрации каталитически активных центров от содержания Fe для обеих цеолитных систем. Несмотря на сходный характер, кривые существенно сдвинуты относительно друг друга по оси абсцисс. Так, введение в алюмосиликатную матрицу железа уже на уровне сотых долей процента приводит к образованию значительного количества α-центров, тогда как в случае силикатной матрицы для этого требуется ввести в 10-30 раз большее количество железа. Это говорит о том, что присутствие алюминия способствует образованию α-центров, хотя причина этого пока остается неясной. Одно из объяснений может заключаться в том, что активные комплексы Fe занимают катионно-обменные позиции в цеолите и стабилизируются на атомах алюминия [68].

Интересно, что независимо от состава матрицы и количества введенного железа α-центры проявляют удивительную равноценность в своих каталитических свойствах. Это относится как к реакции разложения N<sub>2</sub>O [80], так и к реакции окисления бензола в фенол [60]. По отношению к последней реакции такой эффект хорошо виден из рис. 2, на котором приведена зависимость конверсии бензола от концентрации α-центров. Активность всех исследованных образцов описывается единой зависимостью и определяется только концентрацией α-центров.



**Рис. 2.** Зависимость конверсии бензола от концентрации α-центров на цеолитах ZSM-5 состава Fe—Si (□) и Fe—Al—Si (○) при 350 °С

Согласно квантовохимическим расчетам [81], α-центры представляют собой биядерные комплексы железа, которые формируются на стадии выхода Fe из кристаллической решетки цеолита при его термических обработках. Аналогично внедренному алюминию, эти комплексы являются координационно ненасыщенными частицами и обладают льюисовской кислотностью. Учитывая сходный механизм образования внедренных частиц Fe и Al, естественно ожидать некоторую корреляцию между каталитической активностью и льюисовской кислотностью, что и наблюдали при различных высокотемпературных обработках одного и того же образца цеолита. Однако в случае образцов с различным химическим составом такая корреляция не должна существовать, что действительно и подтверждается [79]. Это объясняется тем, что в разных образцах неодинакова концентрация внедренных атомов Al, которые дают основной вклад в льюисовскую кислотность, но не дают вклада в каталитическую активность. Квантовохимические расчеты также не подтверждают каталитическую роль льюисовских центров [82].

Каталитическая активность железа в реакциях окисления закисью азота подтверждена в ряде работ других авторов [69, 70, 83].

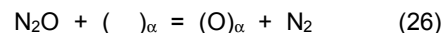
Интересно, что образование α-центров приводит

к качественному изменению в состоянии железа по сравнению с атомами Fe на поверхности оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В составе α-центров атомы Fe теряют способность активировать молекулярный кислород, но приобретают повышенную способность к активации молекул N<sub>2</sub>O [80]. Это ярко проявляется в реакции окисления бензола с помощью этих молекул (табл. 2). Так, в присутствии закиси азота конверсия бензола составляет 27% при 350 °С, тогда как в присутствии O<sub>2</sub> — только 0,3% при 500 °С. Более того, при этом изменяется направление реакции: если при действии N<sub>2</sub>O с высокой селективностью образуется фенол, то в случае O<sub>2</sub> регистрируются лишь продукты полного окисления. На оксиде железа ни один из окислителей не приводит к образованию фенола.

### Специфика действия N<sub>2</sub>O как окислителя

Специфика закиси азота как окислителя — это один из наиболее важных вопросов, возникающих при исследовании реакции окисления бензола в фенол. Преимущество закиси азота по сравнению с O<sub>2</sub> наглядно демонстрируют результаты, представленные в табл. 2. Естественно предположить, что столь сильное влияние природы окислителя связано с существенным изменением в состоянии поверхностного кислорода. Это предположение стимулировало постановку ряда работ по исследованию механизма реакции разложения закиси азота на цеолитах FeZSM-5, поскольку именно за счет этой реакции осуществляется поставка кислорода на поверхность катализатора.

Исследования позволили установить, что разложение N<sub>2</sub>O протекает на α-центрах цеолита с образованием новой формы поверхностного кислорода, условно названной α-кислородом [84, 85]. В низкотемпературной области реакция образования α-кислорода носит стехиометрический характер:



На рис. 3 приведена кинетическая кривая низкотемпературного разложения N<sub>2</sub>O в статической установке. Видно, что протекание реакции сопровождается выделением в газовую фазу только N<sub>2</sub>, тогда как образующийся кислород заполняет α-центры и остается полностью связанным на поверхности. По мере заполнения α-центров реакция прекращается.

До температуры 300 °С α-кислород термически устойчив. Выше этой температуры он необратимо десорбируется в газовую фазу и реакция разложения N<sub>2</sub>O приобретает характер обычного каталитического процесса.

Таблица 2

Показатели реакции окисления бензола закисью азота и молекулярным кислородом на Fe-содержащих катализаторах

Катализатор	Окислитель	Рабочая температура, °С	Конверсия бензола, %	Селективность по фенолу, %
FeZSM-5 (0,056% масс. Fe)	N <sub>2</sub> O	350	27,0	99,0
	O <sub>2</sub>	500	0,3	0,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O	350	5,5	0,0
	O <sub>2</sub>	350	24,5	0,0

Для проведения дальнейших количественных исследований важно знать концентрацию α-кислорода. Существует несколько методов, позволяющих надежно определить данную величину. Это может быть выполнено как путем непосредственного измерения количества выделившегося N<sub>2</sub> (или израсходованного N<sub>2</sub>O) в ходе реакции (26) или путем десорбции O<sub>α</sub> в газовую фазу при

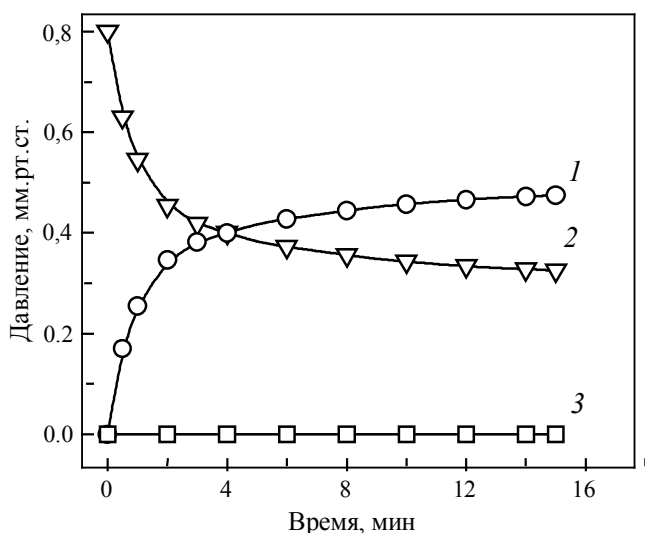
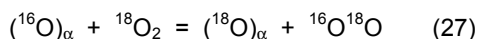


Рис. 3. Изменение парциального давления N<sub>2</sub> (1), N<sub>2</sub>O (2) и O<sub>2</sub> (3) при разложении закиси азота на цеолите FeZSM-5 при 250 °C

нагревании образца выше 300 °C. Кроме того, удобно использовать реакцию изотопного обмена, в которую α-кислород легко вступает уже при комнатной температуре:



В состоянии равновесия доли изотопа <sup>18</sup>O в поверхностном α-кислороде и в кислороде газовой фазы равны, что позволяет рассчитать количество O<sub>α</sub>, вступившего в обмен. Собственный кислород цеолита инертен в отношении изотопного обмена и не мешает измерению концентрации α-кислорода.

Исходя из максимального количества α-кислорода, которое может быть «посажено» на данном образце цеолита (уравнение 26), рассчитывается концентрация α-центров C<sub>α</sub> в предположении, что один атом кислорода занимает один центр. Значения C<sub>α</sub>, определенные разными методами, хорошо согласуются между собой [85]. Для наиболее активных образцов с достаточно высоким содержанием железа величина C<sub>α</sub> может достигать 100 мкмоль/г.

Изучению свойств α-кислорода посвящено значительное число работ, результаты которых рассмотрены в обзоре [86]. Особенно следует отметить низкую энергию связи O<sub>α</sub> с поверхностью и очень высокую реакционную способность, благодаря которой он способен уже при комнатной температуре окислять различные углеводороды.

В работах [81, 82, 87] предложена квантовохимическая модель активных центров, позволяющая описать особенности α-кислорода. Отметим, что α-кислород не образуется при адсорбции O<sub>2</sub>.

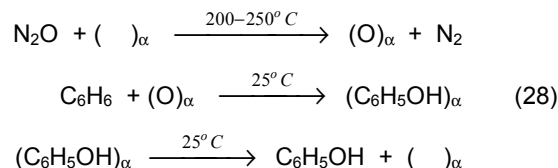
#### Стехиометрическая реакция бензола с α-кислородом

Установление специфической способности закиси азота генерировать α-форму поверхностного кислорода подводит нас к главному вопросу относительно механизма реакции, а именно, к вопросу об участии α-кислорода в образовании фенола.

Согласно общепринятой точке зрения, которая особенно ясно сформулирована в работах школы Борескова применительно к классическим оксидным катализаторам [88], поверхностный кислород, участвующий в парциальном окислении, не должен обладать низкой энергией связи с поверхностью и не должен иметь высокую реакционную способность, что находится в явном противоречии со свойствами α-кислорода. Поэтому идея соотносить образование фенола с генерацией α-кислорода требует серьезного экспериментального подтверждения.

Следует отметить, что идентификация поверхностных форм кислорода, принимающих участие в реакциях окисления, представляет собой очень трудную задачу. В условиях катализа при повышенных температурах происходят быстрые взаимные превращения различных форм кислорода [89, 90], что делает результаты малоинформативными. При пониженной температуре, когда таких превращений нет, идентификацию поверхностных форм кислорода обычно также не удается провести либо из-за их низкой активности, либо из-за малой концентрации. В случае же α-кислорода ситуация кажется уникальной – высокая активность и большая концентрация этой формы кислорода, которую можно регулировать (путем введения Fe) в пределах нескольких порядков. Это обстоятельство позволило нам простым и надежным способом ответить на вопрос об участии α-кислорода в реакции окисления бензола [85].

Сущность экспериментов заключалась в титровании α-кислорода бензолом, которое проводилось по схеме, включающей «посадку» кислорода на α-центр, его взаимодействие с бензолом при комнатной температуре и экстракцию продукта метанолом:



Как показали исследования, в пределах точности эксперимента выход фенола близок к теоретическому. Других продуктов реакции не обнаружено. Полученные результаты, несомненно, говорят об участии α-кислорода в образовании фенола. Позднее этот вывод был подтвержден дополнительными экспериментами с использованием α-кислорода, обогащенного изотопом <sup>18</sup>O.

#### Биомиметические свойства α-кислорода

Факт образования фенола при комнатной температуре в рассматриваемой реакции наводит на мысль о вероятном сходстве α-кислорода с активным кислородом монооксигеназ, для которых гидроксильное ароматических соединений является типичной реакцией [17, 18, 91]. Напомним, что монооксигеназами называют ферменты, способные при комнатной температуре селективно вести окислительные реакции, в ходе которых один атом кислорода, переведенный в активное состояние, присоединяется к неактивированной молекуле углеводорода-субстрата, давая ОН-содержащее соединение, а второй – расходуется на образование воды. Активация кислорода является наиболее трудной проблемой биомиметической химии, особенно в случае моделирования так называемых метанмонооксигеназ.



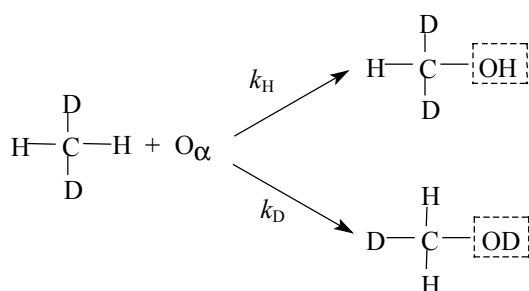
Биядерные Fe-содержащие центры метанмонооксигеназ способны генерировать кислородные частицы, которые по активности значительно превосходят кислород других монооксигеназ. Вследствие этого, помимо способности гидроксिलировать ароматические и другие соединения, метанмонооксигеназы обладают уникальной возможностью гидроксिलировать даже метан — наиболее инертную органическую молекулу.

Изучение реакции  $\alpha$ -кислорода с метаном [85, 92] с использованием той же трехстадийной схемы титрования, что и в вышеприведенном случае с бензолом («посадка»  $O_\alpha$ , его взаимодействие с метаном при комнатной температуре и экстракция продукта) показало, что реакция протекает очень быстро, с образованием только метанола, количество которого соответствует количеству прореагировавшего метана.

Аналогичные результаты были получены для реакций с этаном, пропаном и рядом других углеводородов: окисление  $\alpha$ -кислородом при комнатной температуре приводит к образованию тех же продуктов, что и при окислении с помощью монооксигеназ.

Для установления более глубокой аналогии  $\alpha$ -кислородного окисления с биологическим окислением важно сравнить не только продукты, но и механизм, по которому они образуются в обоих случаях. Удобным инструментом для этой цели является измерение кинетического изотопного эффекта (КИЭФ). Известно, что биологическое окисление метана протекает с большим изотопным эффектом (от 5 до 12), тогда как в случае окисления бензола кинетический эффект не наблюдается [93]. Для сопоставления механизмов обсуждаемых процессов в работе [94] было проведено измерение КИЭФ для реакций окисления метана и бензола  $\alpha$ -кислородом.

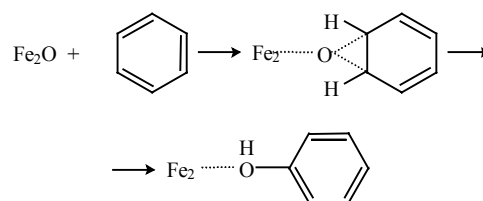
Молекулы метана  $CH_2D_2$ , которые использовались в работе [94], могут реагировать либо по C—H, либо по C—D связи, давая две изотопные разновидности метанола:



Экстрагированный с поверхности катализатора метанол был проанализирован методом ЯМР и на основании ЯМР-спектров рассчитаны величины изотопного эффекта. Оказалось, что в зависимости от температуры КИЭФ меняется от 5,5 при  $-50^\circ\text{C}$  до 1,9 при  $+100^\circ\text{C}$ . Высокие значения КИЭФ убедительно указывают на тот же механизм реакции, что и при окислении с помощью метанмонооксигеназ. В обоих случаях лимитирующая стадия реакции включает разрыв связи C—H.

При взаимодействии  $\alpha$ -кислорода с бензолом также образуются две изотопные разновидности фенола, содержащие OH- и OD-группы. Результаты измерения КИЭФ и здесь показали сходство с биологическим процессом: как и в случае действия монооксигеназ, окисле-

ние бензола  $\alpha$ -кислородом протекает без изотопного эффекта. Это значит, что лимитирующая стадия реакции не включает разрыв C—H связи и, вероятно, протекает через промежуточное образование ареноксида [94]:



Таким образом,  $\alpha$ -кислород во многих отношениях аналогичен активному кислороду метанмонооксигеназ: он координирован на комплексах Fe, обладает высокой реакционной способностью и направляет окисление по механизму того же типа.

### Активное состояние железа в цеолитной матрице

При изучении активного состояния железа, входящего в состав  $\alpha$ -центров, возникают два вопроса: о локализации  $\alpha$ -центров и о структуре  $\alpha$ -центров.

В общем случае железо в матрице цеолита может быть локализовано в трех состояниях [95]:

- 1) как изолированные ионы в тетраэдрических позициях кристаллической решетки (вместо Si);
- 2) как изолированные ионы или малые кластеры внутри микропористого пространства цеолита;
- 3) как частицы оксида на внешней поверхности кристаллов цеолита.

Было проведено несколько специальных исследований [96—99], чтобы понять, какому из этих состояний соответствуют  $\alpha$ -центры. Результаты этих исследований позволили надежно исключить первое и третье состояния, так что  $\alpha$ -центры, включающие Fe, могут находиться только во внутрикристаллическом пространстве цеолита.

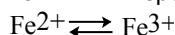
Вопрос о структуре  $\alpha$ -центров более сложный. Анализ результатов, проведенный в работе [100], указывает на то, что  $\alpha$ -центры, вероятно, представляют собой биядерные комплексы железа. В пользу этого вывода свидетельствуют адсорбционные измерения, результаты ЭПР [80], квантовохимические расчеты [81, 87] и данные мессбауэровской спектроскопии [101, 102]. Отметим, что последний метод широко применяется для анализа Fe в составе метанмонооксигеназ. Использование мессбауэровской спектроскопии по отношению к цеолиту FeZSM-5 позволило обнаружить удивительное согласие между спектральными параметрами Fe в цеолите и в составе биядерных центров метанмонооксигеназ [100].

Косвенным доводом в пользу биядерного строения  $\alpha$ -центров можно считать то обстоятельство, что биядерные оксо- (или гидроксо-) комплексы металлов, повидимому, широко используются в природе для генерации высокоактивных частиц кислорода. Так, предполагается, что ферменты, осуществляющие окисление воды, а также их искусственные модели содержат биядерные комплексы в качестве функциональных единиц [103].

Тем не менее, имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно, чтобы считать биядерную структуру  $\alpha$ -центров окончательно доказанной. Полно-

стью нельзя исключить и моноядерный вариант структуры.

Как показали мессбауэровские измерения, «посадка» и снятие  $O_\alpha$  сопровождается обратимыми окислительно-восстановительными переходами железа



в составе FeZSM-5.

Состояние Fe в матрице цеолита ZSM-5 является предметом изучения многих исследовательских групп [104—109]. В ряде работ также приводятся аргументы в пользу образования биядерных комплексов железа [104, 105, 107]. Однако следует отметить, что в этих работах, как правило, имеют дело с более высокими концентрациями Fe. В настоящее время трудно сказать, в какой мере комплексы, наблюдаемые этими исследователями, соотносятся с  $\alpha$ -центрами, обсуждаемыми в данной работе.

### Новый фенольный процесс. Технологические аспекты

Разработка нового фенольного процесса, основанного на прямом окислении бензола закисью азота, ведется в рамках сотрудничества между Институтом катализа СО РАН и американской фирмой «Solutia», которая является новой химической компанией, отделившейся от фирмы «Monsanto» около двух лет назад. «Solutia» принадлежит к числу крупнейших в мире производителей адипиновой кислоты (полупродукта для синтеза найлона 6,6), что в значительной мере и определило её первоначальный интерес к каталитической химии закиси азота.

Технологическая схема получения адипиновой кислоты (рис. 4) включает следующие стадии: гидрирование бензола в циклогексан, окисление циклогексана кислородом воздуха в смесь циклогексанола и циклогексанона и, наконец, дальнейшее окисление этой смеси в адипиновую кислоту с помощью азотной кислоты. Последняя стадия дает большое количество отходов закиси азота, которая образуется приблизительно в мольном соотношении 1:1 с адипиновой кислотой. В настоящее время закись азота уже не рассматривается как безобидный «веселящий газ». Она обладает сильным парниковым эффектом [110], который (в расчете на моль) в 160 раз превосходит эффект  $CO_2$ , главного «парникового газа». Кроме того, имея большое время жизни,  $N_2O$  достигает верхних слоев атмосферы, где способствует разрушению озонового слоя Земли. Если учесть, что человек ежегодно выбрасывает в атмосферу более 10 млн. тонн  $N_2O$  (из них около 10% связано с производством адипиновой кислоты), то можно понять, почему закись

азота вызывает растущее беспокойство экологов и почему в ряде стран принимаются законы, ограничивающие выбросы  $N_2O$ .

В этой ситуации фирма «Solutia» предложила идею использовать отходы закиси азота для окисления бензола в фенол и включить эту реакцию как ключевую стадию в модифицированную схему адипиновой кислоты (см. рис. 4). По этой схеме бензол сначала окисляется в фенол с помощью  $N_2O$  и лишь затем идет на стадию гидрирования. Закись азота, образующаяся на последней стадии, возвращается в начало процесса, замыкая, таким образом, свой технологический цикл.

Новый фенольный процесс основан на использовании Fe-содержащих цеолитов ZSM-5, и по имени  $\alpha$ -кислорода назван AlphOx-процессом. Окисление бензола осуществляется в простом адиабатическом реакторе, что имеет немаловажное значение с точки зрения экономичности процесса. В табл. 3 приведены типичные технологические показатели процесса на пилотном заводе, построенном фирмой в г. Пенсакола (США) [111].

Таблица 3

Показатели технологического процесса получения фенола по методу окисления бензола закисью азота на катализаторе FeZSM-5.

Пилотный завод в г. Пенсакола

Показатели	Значения
Температура, °C	400—450
Время контакта, с	1—2
Степень превращения, % (мол.)	
бензола в фенол	97—98
бензола в $CO_x$	0,2—0,3
бензола в двухатомные фенолы	1
$N_2O$ в фенол	85
Производительность по фенолу, кг/кг(кат)•ч	0,4

Производство функционирует в режиме непрерывной рециркуляции газовых и жидких потоков с выделением из продуктов чистого фенола. Процесс обладает высокой селективностью в расчете как на бензол, так и на закись азота. Его производительность (400 г фенола с 1 кг катализатора в час) является высоким показателем для реакций селективного окисления. Кроме того, AlphOx-процесс обладает рядом других преимуществ по сравнению с кумольным методом, а именно: одностадийность, отсутствие взрывоопасных промежуточных веществ, высокая безопасность и экологичность процесса [111]. Таким образом, вместо траты средств на нейтрализацию закиси азота новый процесс использует её как ценное химическое сырье.

По результатам пилотных испытаний фирмой принято решение о строительстве крупного промышленного завода мощностью 140 тыс. тонн фенола в год.

Как показывают оценки, новый процесс будет выгодным и в случае специального производства

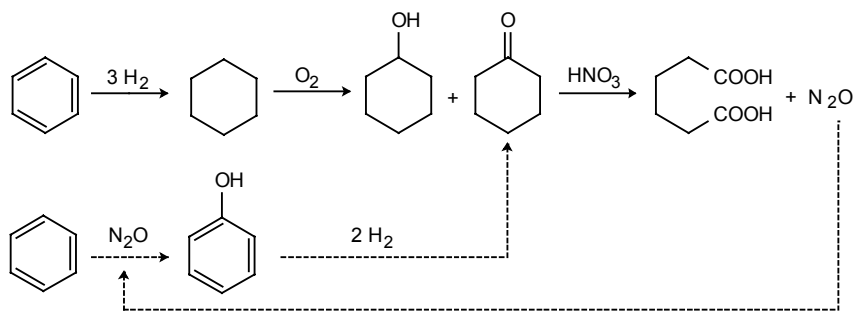


Рис. 4. Существующая (сплошные стрелки) и модифицированная (пунктирные стрелки) схемы получения адипиновой кислоты

закиси азота, которая может быть с высокой селективностью получена путем окисления аммиака молекулярным кислородом [112]. С этой целью между Институтом катализа и фирмой «Solutia» заключен дополнительный договор на разработку крупномасштабного процесса получения закиси азота.

### Заключение

Окислительный катализ является одной из самых динамичных и плодотворных областей каталитической химии, развитие которой безусловно находится на подъеме. Отмечая большие успехи, достигнутые в этой области в течение последних четырех десятилетий, вместе с тем мы должны признать, что две труднейшие проблемы окислительного катализа, а именно, прямое гидроксирование бензола молекулярным кислородом, так же как и прямое гидроксирование метана, по-прежнему остаются вызовом, который не нашел ответа и который мы передаем новому поколению исследователей и новому веку.

Решению этих проблем, вероятно, во многом будет способствовать прогресс в понимании механизма действия природных ферментов-монооксигеназ, обладающих удивительной способностью проводить эти реакции в обычных условиях. Наше краткое знакомство с биомиметическим подходом говорит о том, что разрыв, который обычно подразумевается между биологическим катализом, с одной стороны, и химическим катализом, с другой, на самом деле не так велик, как может показаться на первый взгляд. Здесь открывается широкий простор для взаимного обогащения и сотрудничества. Объединение опыта и таланта исследователей, работающих в этих, пока разъединенных, областях катализа несомненно приведет к новым открытиям и новым успехам.

Авторы выражают глубокую благодарность Т.В.Андрушкевич, О.В.Крылову и Г.А.Толстикovu за поддержку работы, а также за полезные замечания и советы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика. М.-Л.: Госхимиздат, 1963, т. 1, с. 22.
2. Haber J. In: Perspectives in Catalysis. Eds. J. M. Thomas, K.I. Zamaraev, Oxford. Blackwell Scientific Publications, 1992, p. 371.
3. Maulijn J.A., Van Leeuwen P.W.N.M., Van Santen R.A. Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, v. 79, p. 3.
4. Sheldon R.A., Dakka J. Catal. Today, 1994, v. 19, p. 215.
5. Cavany F., Trifiro F. Ibid., 1997, v. 34, p. 269.
6. Мусеев И.И., Варгафтик М.Н., Сыркин Ю.К. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, с. 820; т. 133, с. 377.
7. Крылов О.В., Марголис Л.Я. Проб. кинетики и катализа. М.: Наука, 1985, с. 5.
8. Sokolovsky V.D. Catal. Revs Sci. and Eng., 1990, v. 32, p. 1.
9. Andrushkevich T.V. Ibid., 1993, v. 35, № 2, p. 213.
10. Krylov O.V. Catal. Today, 1993, v. 18, p. 209.
11. Haber J. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, v. 110, p. 1.
12. Замараев К.И. Химия в интересах устойчивого развития, 1993, т. 1, № 1, с. 149.
13. Helderich W.F. New Frontiers in Catalysis, Amsterdam: Elsevier, 1993, p. 127.
14. Heck R.M., Farrauto R.J. Catalytic Air Pollution. N.Y.: Van Nostrand Reinhold, 1995.
15. Parmon V.N., Fibutch H., Bridgwater A., Hall D.O. Chemistry for the Energy Future. IUPAC XXI century monograph. Oxford: Blackwell, 1999.
16. Roth J.F. Chem. Eng. News, 1993, v. 31, p. 27.
17. Dalton H. Catal. Today, 1992, v. 13, p. 445.
18. Шилов А.Е. Активация и каталитические реакции алканов. М.: Мир, 1992, с. 12.
19. Метелица Д.И. Активация кислорода ферментативными системами. М.: Наука, 1982.
20. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Наука, 1963, 200 с.
21. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 3<sup>rd</sup> Edition, v.17, p. 373, see article «Phenol».
22. Brownstain A.M. CHEMTECH, September, 1994, p. 58.
23. Miki J., Asanuma M., Tashibana Y., Shikoda T. Bull. Chem. Soc. Japn., 1995, v. 68, p. 2429.
24. ChemExpo, Phenol (1999, March 29)  
<http://www.chemexpo.com/news/PROFILE990329.cfm>
25. Полищук В. Химия и жизнь, 1988, № 8, с. 68.
26. Авт. свид. СССР № 7238 и № 7240 от 7.01.1947.
27. Толстиков Г.А. Панорама нефтехимии, 1997, № 4, с. 76.
28. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974, 376 с.
29. SRI report No. 22C, 2-2 (Appl. Catal. A, 1994, v. 114, № 1, p. N2).
30. Марек Л.Ф., Ган Д.А. Каталитическое окисление органических соединений. М.: ОНТИ, 1936, с. 446.
31. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев: Наукова думка, 1978, с. 209.
32. Sheldon R.A. Top. Curr. Chem., 1993, v. 164, p. 21.
33. Sasaki K., Kitano T., Nakai T. e. a. New Developments in Selective Oxidation II, Elsevier, 1994, p. 451.
34. Zakharov V.Yu., Zakharova O.M., Romanovsky B. V., Mardaleishvili R.E. React. Kinet. and Catal. Lett., 1977, v. 6, p. 133.
35. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Lempers H.E.B. Catal. Today, 1998, v. 41, p. 387.
36. Караханов Э.А., Волков С.М., Дедов А.Г. Катализ. М.: изд. МГУ, 1987, с. 147.
37. Notary B. Adv. Catal., 1996, v. 41, p. 253.
38. Belussi G., Rigutto M.S. Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, v. 85, p. 177.
39. De Vos D.E., Buskens P.L., Vanoppen D.L. e.a. Compr. Supramol. Chem., 1996, v. 7, p. 647.
40. Arends I.W.C.E., Sheldon R.A., Wallau M., Schuchardt U. Angew. Chem., 1997, Bd. 36, S. 1144.
41. Заявка 62-67038, Япония. Заявл. 20.09.85, № 60-206234, опубл. 26.03.87. МКИ С 07 С 37/60, С 07 С 39/04.
42. Sittig M. Organic Chemical Process Encyclopedia. 2<sup>nd</sup> ed., 1969, p. 517.
43. Mori M., Nakai T., Jahiro H., Nata M., Sasaki K. Bull. Chem. Soc. Jap., 1995, v. 68, № 6, p. 1747.
44. Shengchun CaO e. a. Chin. J. Petrochem. Tech., 1995, v. 10, p. 708 [Chem. Abstracts, 1995, v. 123].
45. Moro-oka Y., Akita M. Catal. Today, 1998, v. 41, p. 327.
46. Kuznetsova N.I., Detusheva L.G., Kuznetsova L.I. e.a. J. Mol. Catal. A: Chemical, 1996, v. 114, p. 131.
47. Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления. М., 1905, 304 с.; Хагеев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989, 216 с.
48. Clerici M. G., Ingallina P. Catal. Today, 1998, v. 41, p. 351.
49. Kitano T., Wani T., Ohnishi T. e.a. Catal. Lett., 1991, v. 11, p. 11.
50. Jintoku T., Nishimura K., Takaki K., Fujiwara Y. Chem. Lett., 1991, v. 193.
51. Иоффе И.И., Левин Я.С., Кронич И.Г. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, № 4, с. 863.
52. Sasaki K., Ito S., Sahek Y., Kinoshita T., Yamasaki T., Harada J. Chem. Lett., 1983, v. 37.
53. Kitajima N., Ito M., Fukui H., Moro-oka Y. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1991, p. 102.
54. Vayenas C.G., Bebelis S.I. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, v. 110, p. 77.
55. Galvita V.V., Belyaev V.D., Demin A.K., Sobyenin V.A. Appl. Catal. A: General, 1997, v. 165, p. 301.
56. Otsuka K., Yamanaka I. Catal. Today, 1998, v. 41, p. 311.
57. Iwamoto M., Matsukami K., Kagawa S. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 903.

58. Chem. Econ. Eng. Rev., 1982, v. 14, p. 47.
59. Process Econ. Intern., 1983, v. 4, p. 48.
60. Харитонов А.С., Соболев В.И., Панов Г.И. Успехи химии, 1992, т. 61, № 11, с. 2062.
61. Suzuki E., Makashiro K., Ono Y. Chem. Soc. Jap. Chem. Communs., 1988, p. 953.
62. Gubelmann M.H., Tirel P.J. Pat. 2 630 735 (Fr.).
63. Харитонов А. С., Александрова Т. Н., Вострикова Л. А., Соболев В. И., Ионе К. Г., Панов Г. И. А.с. СССР № 1805127 (Заявка № 4445646 от 22.06.88).
64. Burch R., Howitt C. Appl. Catal. A: General, 1992, v. 86, № 2, p. 139.
65. Zholobenko V. Mendeleev Communs., 1993, v. 1, p. 28.
66. Yoo J.S., Sohail A.R., Grimmer S.S., Chin C.-F. Catal. Lett., 1994, v. 29, p. 299.
67. Bogdan V.I., Kustov L.M., Batizat D.B. e.a. Stud. Surf. Sci. Catal., 1995, v. 94.
68. Hdfele N., Reitzmann A., Roppelt D., Emig G. Appl. Catal. A: General, 1997, v. 150, p. 153.
69. Kowalak S., Nowinska K., Swiecicka M. e.a. Proc.: 12<sup>th</sup> Int. Zeolite Conf., 1998, Baltimore, MRS, v. 4, p. 2847.
70. Nowinska K., Kowalak S., Sopa M., Swiecicka M. Proc.: 3<sup>rd</sup> Polish-German Zeolite Coll., 1998, Torin: Nicholas Copernicus University Press, p. 215.
71. Motz J.L., Heinichen H., Hüldeich W.F. J. Mol. Catal. A: Chemical, 1998, v. 136, p. 175.
72. Vereshchagin S.N., Kirik N.P., Shishkina N.N., Anshits A.G. Catal. Lett., 1998, v. 56, p. 145.
73. Ushiroguchi T., Sugimoto T. Jap. Patent 10-25260, Jan. 27, 1998.
74. Kuhnle A., Duda M. Eur. Pat. Appl. (1999), EP 953558 A1 19991103.
75. Thayer A.M. Chem. Eng. News, 1998, April 6, p. 21.
76. Sobolev V.I., Dubkov K.A., Paukshtis E.A. e.a. Appl. Catal. A, 1996, v. 141, p. 185.
77. Pirutko L.V., Ivanov D.P., Dubkov K.A. e.a. Proc.: 12<sup>th</sup> Int. Zeolite Conf., 1998, Baltimore, p. 1245.
78. Panov G.I., Sheveleva G.A., Kharitonov A.S. e.a. Appl. Catal. A, 1992, v. 82, p. 31.
79. Шевелева Г.А., Харитонов А.С., Панов Г.И. и др. Нефтехимия, 1993, № 6, с. 530.
80. Sobolev V.I., Panov G.I., Kharitonov A.S. e.a. J. Catal., 1993, v. 139, p. 435.
81. Filatov M.J., Pelmenshikov A.G., Zhidomirov G.M. J. Mol. Catal., 1993, v. 80, p. 243.
82. Yakovlev A.L., Zhidomirov G.M. Ibid., 1999, v. 91, p. 91.
83. Knops-Gerits P.P., Labinger J.A., Davis M.E. Proc.: Europacat-4 ISO Workshop, 1999, Rimini, p. 129.
84. Panov G.I., Sobolev V.I., Kharitonov A.S. J. Mol. Catal., 1990, v. 61, p. 85.
85. Дубков К.А., Соболев В.И., Панов Г.И. Кинетика и катализ, 1997, т. 38, № 6, с. 1; Харитонов А.С., Александрова Т.Н., Панов Г.И. и др. Кинетика и катализ, 1994, т. 35, № 2, с. 296.
86. Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I. Catal. Today, 1998, v. 41, p. 365.
87. Zhidomirov G.M., Yakovlev A.L., Kachurovskaya N.A., Yuda-нов I.V. Ibid., 1999, v. 51, p. 397.
88. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986, 303 с.
89. Боресков Г.К., Музыкантов В.С., Панов Г.И., Попов-ский В.В. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 5, с. 1043.
90. Che M., Tench A.J. Adv. Catal., 1983, v. 32, p. 1.
91. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995, 327 с.
92. Panov G.I., Sobolev V.I., Dubkov K.A., Kharitonov A.S. Stud. Surf. Sci. Catal., 1996, v. 101, p. 493.
93. Шилов А.Е., Штейнман А.А. Природа, 1995, № 6, с. 68.
94. Dubkov K.A., Sobolev V.I., Talsi E.P. e.a. J. Mol. Catal., 1997, v. 123, p. 155.
95. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. 230 с.; Ratnasami P., Cumar R. Catal. Today, 1991, v. 9, p. 328.
96. Pirutko L.V., Parenago O.O., Lunina E.V. e.a. React. Kinet. and Catal. Lett., 1994, v. 52, № 2, p. 275.
97. Panov G.I., Kharitonov A.S., Fenelonov V.B. e.a. Zeolites, 1995, v. 15, № 3, p. 253.
98. Pirutko L.V., Dubkov K.A., Solovyeva L.P., Panov G.I. React. Kinet. and Catal. Lett., 1996, v. 58, № 1, p. 105–110.
99. Пирютко Л.В., Харитонов А.С., Панов Г.И., Бухтияров В.И. Кинетика и катализ, 1997, т. 38, № 1, с. 102.
100. Panov G.I., Sobolev V.I., Dubkov K.A. e.a. React. Kinet. and Catal. Lett., 1997, v. 61, No. 2, p. 251.
101. Ованесян Н.С., Соболев В.И., Дубков К.А. и др. Изв. Акад. наук, Сер. хим., 1996, т. 6, с. 1583.
102. Ованесян Н.С., Штейнман А.А., Соболев В.И. и др. Кинетика и катализ, 1998, т. 39, № 6, с. 863.
103. Filatov M., Elizarova G., Gerasimov O. e.a. J. Mol. Catal., 1994, v. 91, p. 71.
104. Feng X., Hall W.K. J. Catal., 1997, v. 166, p. 368.
105. Voskoboimikov T.V., Chen H.-Y., Sachtler W.M.H. Appl. Catal. B: Environmental, 1998, v. 19, p. 279.
106. Lazar K., Lejeune G., Ahedi R.K., Shevade S.S., Kotasthane A.N. J. Phys. Chem. B, 1998, v. 102, p. 4865.
107. Lobree L.J., Hwang I.-C., Reimer J.A., Bell A.T. J. Catal., 1999, v. 186, p. 242.
108. Joyner R., Stockenhuber M. J. Phys. Chem. B, 1999, v. 103, p. 5963.
109. Bordiga S., Buzzoni R., Geobaldo F. e.a. J. Catal., 1996, v. 158, p. 486.
110. Delmon B. Appl. Catal. B: Environmental, 1992, v. 1, p. 139.
111. Uriarte A.K., Rodkin M.A., Gross M.J. e.a. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, v. 110, p. 857.
112. Патент РФ № 2102135, 1998.